Adsorption und Reaktion von O_2, N_2 und CO an der (211) Fläche von α-Eisen; untersucht mit Hilfe der Beugung langsamer Elektronen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Peter Meischner

aus Danzig

1970

Adsorption und Reaktion von O_2, N_2 und CO an der (211) Fläche von α-Eisen; untersucht mit Hilfe der Beugung langsamer Elektronen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Peter Meischner

aus Danzig

1. Referent: Prof. Dr. K. Molière

2. Referent: Prof. Dr. S. Wilking

Tag d. mündlichen Prüfung: 15. 5. 1970

Tag d. Promotion:

13. JULI 1970

UNIV. LEIDEN BIBL.

INHALTSVERZEICHNIS

EINLEITUNG 1

I VERSUCHSANORDNUNG 3

II PRÄPARATION UND UNTERSUCHUNG DER REINEN FLÄCHE 6

1) Präparation 6
2) Untersuchung der reinen Fläche 11

III REAKTIONEN DER REINEN FLÄCHE 14

1) Reaktion mit Sauerstoff 14
a) Die (1 x 2) Struktur 14
b) Die "(3 x 5)" Struktur 16
c) Facettierung nach (100) 20
d) Sauerstoffadsorption bei 200° C 23
e) Adsorption atomaren Sauerstoffes 25
f) Diskussion 27

2) Reaktionen mit Stickstoff 29
3) Reaktionen mit CO 35

IV ZUSAMMENFASSUNG 38

LITERATUR 41

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546510_0051

EINLEITUNG

In einer ständig zunehmenden Zahl von Arbeiten werden Oberflächenstrukturen und Oberflächenzustände von Festkörpern mit Hilfe der Beugung langsamer Elektronen (LEED) untersucht. Die Eindringtiefe der Elektronen mit einer Energie bis zu einigen Hundert eV beträgt nur einige Atomlagen, so daß die Methode bestens geeignet ist, Gasadsorptionen und andere Vorgänge, die die Oberflächenstruktur verändern, in einem frühen Stadium zu verfolgen. Da es bisher noch nicht gelungen ist, eine Theorie für die Beugung langsamer Elektronen an Kristallen zu entwickeln, die alle dynamischen Effekte - Mehrfachstreuung innerhalb eines Atoms und Mehrfachbeugung an hintereinanderliegenden Atomschichten - berücksichtigt, lassen sich aus der Messung von Reflexintensitäten keine Rückschlüsse auf tatsächlich vorliegende Strukturen ziehen. Das auf dem Leuchtschirm beobachtete Reflexsystem gibt nur über die Symmetrie der Streuzentrenanordnungen Aufschluß. Die Lage verschiedener Atome zueinander bleibt dabei unbestimmt. Gibt man dennoch Strukturmodelle an, so kann dies nur unter Berücksichtigung weiterer Information geschehen. Die Kenntnis der Atomradien bzw. Ionenradien der beteiligten Partner kann einen Hinweis auf mögliche Anordnungen geben.

Die hier untersuchte (211)-Fläche des kubisch raumzentrierten α-Eisens wurde epitaktisch auf einer (110)-Spaltfläche von MgO dargestellt und in situ untersucht; man hat es also mit einer gewachsenen Fläche zu tun, die weder mechanisch noch chemisch behandelt wurde, sieht man von den nachfolgenden Ar-Ionenbeschüssen ab.

Bisher wurden die (100)- und (110)-Eisenflächen studiert. Diese Arbeit erweitert somit auf der einen Seite die Zahl der mit LEED untersuchten kristallografischen Flächen des α-Eisens, zum anderen ermöglicht sie Vergleiche mit dem Adsorptionsverhalten an geometrisch ähnlichen Flächen, wie sie mit (211) bei kubisch raumzentrierten und mit (110) bei kubisch flächenzentrierten Kristallen vorliegen. Diese Flächen zeichnen sich durch Reihen dichtgepackter Atome in einer Richtung aus. Das spezielle Interesse an Eisen ist mit seiner katalytischen Wirksamkeit bei der Ammoniaksynthese, deren Mechanismus noch unbekannt ist, motiviert. Sicher ist, daß die verschiedenen kristallografischen Flächen von Eisen bezüglich ihrer katalytischen Aktivität nicht äquivalent sind. So sind an Fe-(100) und Fe-(110) bei den LEED-Untersuchungen keine Reaktionen mit Stickstoff festgestellt worden. Hier zeigte sich, daß sich die Struktur der (211)-Fläche durch Behandlungen mit sehr großen Stickstoffmengen verändern ließ.

I VERSUCHSANORDNUNG

Die Versuche wurden in einer LEED-Apparatur der Firma VARIAN[+] durchgeführt. Der von der Elektronenkanone erzeugte Elektronenstrahl - Energie zwischen 0 und 450 eV, Durchmesser von ca. 0,3 mm - trifft auf den Kristall, der sich am Krümmungsmittelpunkt eines sphärischen Leuchtschirmes befindet. Die rückgestreuten Elektronen werden um etwa 6 kV nachbeschleunigt und erzeugen so auf dem Leuchtschirm ein sichtbares Bild, das durch ein Glasfenster beobachtet und fotografiert werden kann. Mit einer zusätzlichen Spannungsquelle läßt sich die Primärspannung auf 1000 V steigern. Gekreuzte Helmholtzsche Spulenpaare dienen zur Kompensation magnetischer Störfelder und zur Justierung des Elektronenstrahles auf dem Kristall.[2)]

Am Kristallmanipulator sind lotrecht zwei massive Molybdänstäbe befestigt, zwischen deren Enden waagerecht zwei 3 mm breite 1/10 mm starke Molybdänbänder gespannt sind. Zwischen diesen, der Kristallform angepaßten Bändern ist der MgO-Kristall so eingeklemmt, daß er zwei bis drei mm nach oben herausragt und mit der 110-Spaltfläche senkrecht zum Elektronenstrahl justierbar ist. Die Mo-Bänder werden durch direkten Stromdurchgang geheizt; die Temperatur wird über ein ebenfalls am Kristall eingeklemmtes Eisen-Konstantan-Thermoelement kontrolliert. Nach erfolgter Strom-Temperatur-Eichung wurde das Thermoelement entfernt, um mögliche Präparatverschmutzungen, die z.B. durch Zerstäubung beim Ionenbeschuß zur Säuberung der Probe auftreten können, zu vermeiden.

Von unten her kann über eine Lineardurchführung das Eisenverdampfersystem über den Kristall-

---

[+] VARIAN Associates, Palo Alto, Calif., USA

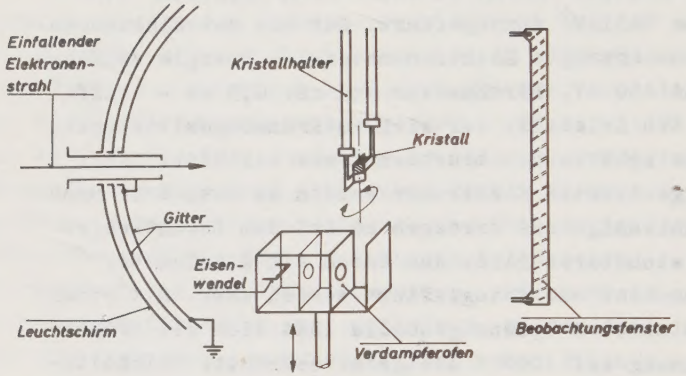


Abb 1: Versuchsanordnung in der LEED Kammer
Die Gitter vor dem Leuchtschirm dienen zur Nachbeschleunigung bzw. zur Unterdrückung diffus gestreuter Elektronen.

halter geschoben werden, so daß die 110-MgO-Fläche voll vom Eisendampfstrahl getroffen wird, ohne daß Eisen auf andere Teile der Kammer gelangen kann. In der Verdampferkammer befinden sich zwei Eisendrahtwendeln, die durch direkten Stromdurchgang geheizt werden.

Seitlich ist an die Beugungskammer zusätzlich eine Ti-Verdampferpumpe angeflanscht, die es ermöglicht, einen Basisdruck von $3 \cdot 10^{-11}$ bis $7 \cdot 10^{-11}$ Torr zu erreichen. Mit ihr lassen sich auch anfallende große Gasmengen (z.B. beim Sublimieren des Eisens) schnell fortpumpen. Die gewünschten Reaktionsdrucke der spektralreinen Gase (Reinheit $\geq 99{,}99\%$)+ lassen sich sehr genau über ein Dosierventil einstellen. Die gesamte Apparatur, einschließlich des Gaseinlaßsystems, welches mit

---

+ LINDE AG Höllriegelsreuth, Deutschland
MESSER-GRIESHEIM GmbH, Industriegase, Düsseldorf 1

Bayard-Alpert-Ventilen ausgerüstet wurde, ist bis zu 200°C zur Erreichung von UHV ausheizbar.
Der Druck wird mit einer Bayard-Alpert-Röhre gemessen; Gaszusammensetzungen lassen sich mit einem 180° Massenspektrometer von AEI+, Modell MS 10, kontrollieren.

Das Restgas hat nach dem Ausheizen bei ca. $1 \cdot 10^{-10}$ Torr mit kleinen Schwankungen folgende Zusammensetzung:

CO	(m/e = 28)	36%
H_2O	(m/e = 18)	32%
H_2	(m/e = 2)	11%
Kohlenwasserstoff	(m/e = 17)	8%
CO_2	(m/e = 44)	7%
Kohlenwasserstoff	(m/e = 16)	3%
Ar	(m/e = 40)	3%

+ AEI (Associated Electrical Industries Ltd) Urmston, Manchester, England

II PRÄPARATION UND UNTERSUCHUNG DER REINEN FLÄCHE

1) Präparation

Die Erfahrung zeigte, daß MgO-Spaltflächen gut geeignete Unterlagen für die Erzeugung epitaktischer Eisenschichten sind. Aufgrund der thermischen Stabilität von MgO lassen sich erstens die benötigten Einkristallspaltflächen einfach durch Glühen im UHV von Adsorptionsschichten befreien, ohne daß Hitzeätzungen zu befürchten sind. Zweitens ist es daher unwahrscheinlich, daß - z.B. durch Diffusion von der Unterlage her - die aufgedampfte Eisenschicht bei den nachfolgenden Wärmebehandlungen bis maximal 909° C (Umwandlungstemperatur des krz α-Eisens in kfz γ-Eisen) verunreinigt wird.
Die 211-Fe-Fläche wird durch Aufdampfen auf (110) MgO erhalten. Die 110-MgO-Fläche läßt sich durch Spalten der MgO-Einkristalle[+] in ausreichender Qualität herstellen. Zahlreiche in der [100]-Richtung verlaufende Spaltstufen schließen mindestens 1μ breite, glatte Bereiche ein (s. Abb 3). Der MgO-Kristall wurde nach dem Spalten an Luft zwischen die vorher im UHV gut ausgeglühten Molybdänbänder des Kristallhalters geklemmt und nach dem Ausheizen der Apparatur einige Minuten bei 600° C bis 700° C im UHV (einige 10^{-10} Torr) geglüht.
Nach dem Abkühlen war es dann möglich, das Beugungsbild der 110-MgO-Spaltfläche bei Zimmertemperatur zu beobachten. Die Beschleunigungsspannung muß dann mindestens 150 V betragen. Bei kleineren Energieen machen Aufladungen die Beobachtung von Beugungsbildern unmöglich.

[+] KOCH-LIGHT Laboratories Ltd, Colnbrook-Bucks, England

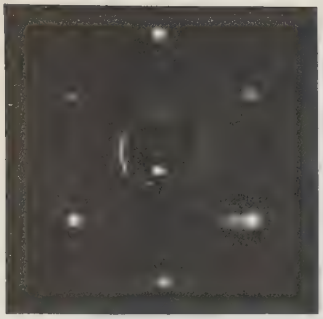


Abb 2: Beugungsbild der reinen 110-MgO-Fläche; 204 V

Auf die so gesäuberte 110-MgO-Fläche wird dann bei einer Unterlagentemperatur von 400°C eine 1000 bis 2000 Å dicke Eisenschicht direkt von einer Eisenwendel mit einer Rate von ca. 1 Å/s aufgedampft. Die Eisenwedel muß dazu bis etwa 1400°C geheizt werden. Das Ausgangsmaterial ist ein 1 mm starker Eisendraht[+], dessen Reinheit mit 4N8 angegeben ist. Natürlich wird der Eisendraht vor der Kristallbedampfung sorgfältig entgast, soweit dies ohne Durchschmelzen der Wendel möglich ist. Dennoch ist ein Druckanstieg beim Aufdampfen selbst bis in den oberen 10^{-9} Torr-Bereich nicht zu vermeiden, wobei sich die Gaszusammensetzung mit der Zeit charakteristisch ändert. Zunächst wird mit dem Erreichen der Abdampftemperatur der Eisenwendel der Druckanstieg durch Stickstoff (mehr als 80 %) und Wasserstoff (15 %) verursacht. Der Rest verteilt sich auf die m/e Werte 16, 17 (Kohlenwasserstoffe), 18 (Wasser), 20 (Ne) und 40 (Ar)[++].

[+] KOCH-LIGHT Laboratories Ltd, Colnbrook-Bucks, England

[++] Die Zuordnung des m/e Wertes 28 zu N_2 oder CO ist wegen der verschiedenen, nächstgrößten Fragmentierungsprodukte eindeutig. Mit N_2 ist immer der Wert m/e = 14 (7,2 % von 28) und mit CO m/e = 12 (4,5 % von 28) zu beobachten.

Mit zunehmender Erhitzung des Fe-Verdampferofens aus Edelstahl nimmt der Anteil an m/e = 44 und 12, d.h. an CO_2 und CO, stetig zu. Nach ca. 25 Minuten sind die Anteile von N_2, CO und CO_2 etwa gleich groß.

Dieses Verhalten steht teilweise im Gegensatz zu Beobachtungen von Richter[5]: Er fand bei mehrstündigem Glühen von Reineisendrähten im UHV gleichzeitige maximale N_2 und CO Abgaben bei 750° C. Der von Richter erstmals beobachtete "Pumpeffekt" des Eisens im γ-Bereich konnte aber beim Glühen der Fe-Wendel deutlich beobachtet werden.

Gewöhnlich wurde bei merkbarem Anwachsen von CO bzw. CO_2 nach etwa 15 Minuten der Aufdampfprozeß unterbrochen und nach dem Abkühlen des Verdampfersystems fortgesetzt. Diese Unterbrechungen hatten keinen Einfluß auf die Güte der Aufdampfschicht. Es ist auch möglich, im Anschluß an mehrere Versuchsreihen erneut Eisen auf die saubere Schicht aufzudampfen.
Die Orientierung des Eisens zur Unterlage ist:

$$(211)\ \mathrm{Fe} \parallel (110)\ \mathrm{MgO}$$

mit

$$[\bar{1}11]\ \mathrm{Fe} \parallel [1\bar{1}0]\ \mathrm{MgO}$$

Im Laufe der nun folgenden Versuche verschlechterte sich schnell der elektrische Kontakt der Aufdampfschicht mit dem Kristallhalter, so daß Aufladungen der Eisenschicht die Beobachtung der Beugungsbilder erschwerten; man mußte zu Mindestspannungen von 160 bis 180 V übergehen. Daher wurde der Kristall bei den folgenden Versuchsreihen zunächst sehr dick ($\sim$ 5000 Å) bedampft, anschließend so herumgedreht, daß der ursprünglich zwischen den Molybdänbändern befindliche Teil nach oben herausragte und nun ebenfalls bedampft werden konnte. Die gesamte 110-MgO-Fläche einschließlich des zwischen den Mo-Bändern befindlichen Teils war nun gut leitend. Aufladungen tragen nicht mehr auf.

Die Oberfläche der so erhaltenen epitaktischen Eisenschicht war facettiert und noch nicht rein. Die Beugungsreflexe waren diffus und von Streifen in Fe- [1$\bar{1}$1] -Richtung durchzogen; der diffuse Untergrund war sehr hoch.

Zur Darstellung der reinen Fläche mußte die Schicht 20 bis 30 mal jeweils eine Stunde lang unter gleichzeitigem Heizen auf 300° C mit Ar-Ionen beschossen werden. Die Beschleunigungsspannung von 300 V wurde direkt an den Kristallhalter angelegt; der gemessene Ionenstrom auf Kristall und Kristallhalter betrug insgesamt ca. $1{,}5 \cdot 10^{-6}$A bei einem Ar-Partialdruck von $1 \cdot 10^{-3}$ Torr. Zum Ausheilen der durch den Beschuß erzeugten Schäden der Oberfläche genügte es gewöhnlich, den Kristall anschließend bei einigen 10^{-10} Torr ein bis zwei Minuten auf 600° C zu heizen.

Da zum Umdrehen des teilweise mit Fe bedampften MgO Kristalls der Rezipient belüftet werden muß, belädt sich die Fe Schicht mit Gas, insbesondere mit Sauerstoffschichten. Die so verunreinigte Eisenschicht liegt dann aber zum größten Teil zwischen den Mo-Bändern des Kristallhalters, so daß sie nicht durch die nachfolgenden Ionenbeschüsse gereinigt werden kann. Der Sauerstoff diffundiert aber beim Heizen nachweislich in den Teil der Fe Schicht, der aus den Mo-Bändern herausragt und vom Elektronen- bzw. Ionenstrahl getroffen werden kann. Durch diese innere Sauerstoffquelle wird der Reinigungsprozeß wesentlich verlängert. Mit sauberer werdender Schicht konnten verschiedene Übergangsstrukturen beobachtet werden. Man erhält schließlich eine Struktur, die dem möglicherweise in der Schicht enthaltenen Stickstoff zugeschrieben werden kann. Diese Stickstoffstruktur - vgl. III. 2 - läßt sich leichter durch Reaktion mit Sauerstoff als allein durch Ar-Ionenbeschuß entfernen.

Von der so präparierten Fe Schicht wird angenommen, daß sie sauber ist, wenn:

1. nur möglichst scharfe Reflexe der 211 Fe Fläche vorhanden sind,
2. der diffuse Untergrund möglichst niedrig ist (bei einer Aufdampfschicht mit ihren Unregelmäßigkeiten ist kein allzu brilliantes Beugungsbild zu erwarten) und sich das Beugungsbild nach sukzessivem Heizen nicht ändert,
3. die Fläche bei Zimmertemperatur mit sehr geringen Sauerstoffdosen reagiert und eine geordnete Überstruktur ergibt.

Das letzte dieser Kriterien ist das schärfste: so bildet sich n u r auf der durch Ar-Ionenbeschuß und Tempern frisch gereinigten Fläche im UHV von $2 \cdot 10^{-10}$ Torr innerhalb von zehn Stunden eine (1 x 2) Überstruktur aus. Beim Glühen der Ti-Stäbe der Ti-Verdampferpumpe ist primär für ca. eine Minute ein Druckanstieg in den oberen 10^{-10} Torr-Bereich unvermeidlich. Die dabei freiwerdende Gasmenge führt ebenfalls nur bei frisch gereinigter Fe Oberfläche zur Ausbildung einer (1 x 2) Überstruktur. In beiden Fällen zeigte es sich, daß diese Überstruktur von Sauerstoff und zum kleineren Teil von CO herrührt.

Einen Eindruck der groben Oberflächenstruktur der epitaktischen Eisenschicht vermitteln Bilder, die mit einem Rasterelektronenmikroskop gewonnen wurden. Die Abb 3 zeigt eine Schicht, die zuvor in einer Versuchsreihe im LEED-System untersucht wurde[+]. Vorhandene Spaltstufen auf (110) MgO parallel zu [001] MgO sind auch in der Fe Schicht deutlich markiert.

[+] Für die freundliche Unterstützung zur Herstellung dieser Bilder möchte ich Frau Multier und Herrn Dr. Pabst (Krks. Moabit) danken.

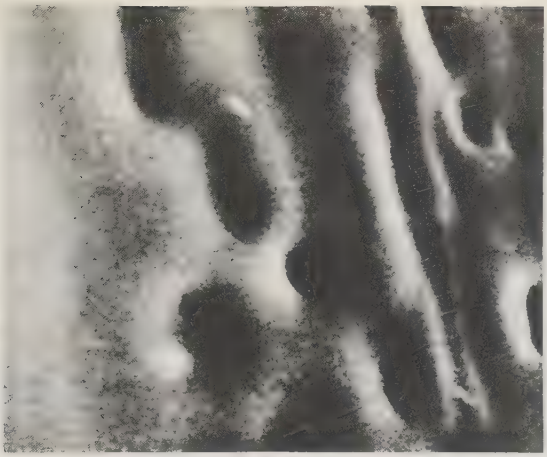


Abb 3: Rasterelektronenmikroskopische Abbildung einer epitaktischen Eisenschicht auf (110) MgO

2) Untersuchung der reinen Fläche

Die (211) Fläche des kubisch raumzentrierten α-Eisens zeichnet sich durch dichtgepackte Reihen von Fe Atomen in $[\bar{1}11]$ Richtung aus, die ca. 1,4 Å breite Rinnen bilden. Die rechteckige Grundzelle des Oberflächengitters der Dimension

a_{Fe} ($\sqrt{2}$ x 1/2$\sqrt{3}$) = (4,05 x 2,48) Å mit a_{Fe} = 2,86 Å

entspricht der des massiven Kristalls. Eine weitere Besonderheit der (211) Ebene bei kubisch raumzentrierten Kristallen bildet die Asymmetrie bezüglich der zweiten Atomlage in $[\bar{1}11]$-Richtung: die $(\bar{1}11)$-Ebene ist keine Spiegelebene.

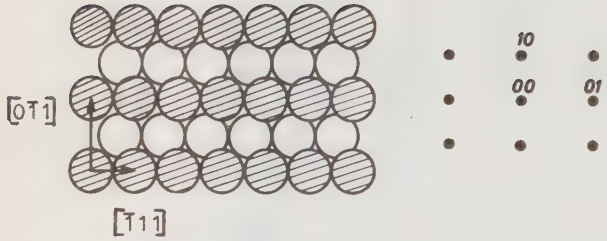
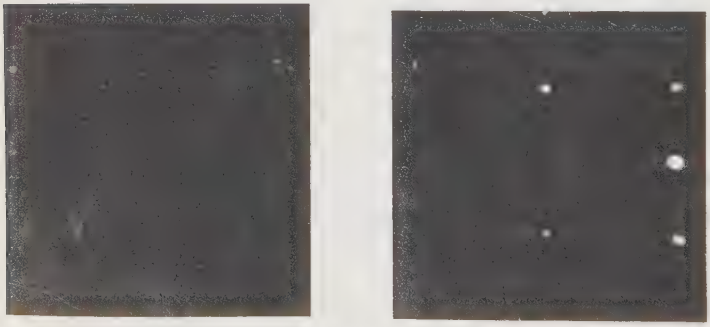


Abb 4: a) Modellansicht der (211) Fe Fläche
Oberste Atomlage schraffiert
b) Indizierung im reziproken
Flächengitter

Diese Asymmetrie macht sich dann auch im Beugungsbild der reinen Fläche bemerkbar. Trotz senkrechter Einstrahlung ist es nicht bei jeder Spannung möglich,



120 V 150 V

Abb 5: Intensitätssymmetrie der reinen (211)
Fe Fläche

gleich intensive Beugungsreflexe für (h,$\pm$k) zu erhalten. Die gleiche Beobachtung wurde an den (211) Flächen von Wolfram (C.C. Chang[6]) und Tantal (T.W. Haas[7])gemacht. Die Intensitätspannungskurve im Bereich von 10 bis 300 V des (0,0)-Reflexes wurde qualitativ mit einem Leuchtdichtemeßgerät[+] aufgenommen, wozu der Kristall um ca. 6^{o} gegen die Normale gekippt werden mußte, um den (0,0)-Reflex neben dem Kanonenrohr auf den Leuchtschirm zu lenken. Zwischen den Bragg-Spannungen hat die Kurve jeweils ein weiteres Maximum. Die Abweichung der Hauptmaxima von den einfach errechneten Bragg-Spannungen nimmt mit steigender Spannung zu (s. Abb 9).

[+] Spot meter (Leuchtdichtemesser)
Photo Research Corp., Hollywood Calif., USA

III REAKTIONEN DER REINEN FLÄCHE

1) Reaktionen mit Sauerstoff

a) Die (1 x 2) Struktur

Setzt man die gereinigte Fläche einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-8}$ Torr aus, so ist nach ca. 30 Sekunden die Ausbildung neuer Interferenzen zu beobachten. Es entsteht eine (1 x 2) Überstruktur. (Zur Nomenklatur der Überstrukturbezeichnungen sie Wood[8]). Die (h,k ± 1/2) Reflexe sind zu Beginn recht diffus, was auf die Bildung von kleineren Inseln dieser Sauerstoff-Überstruktur hinweist. Eine weitere Sauerstoffzugabe verschärft die Überstrukturreflexe und erhöht ihre Intensität; diese ist nach ca. 1,5 L^+ O_2 maximal (Abb 7).

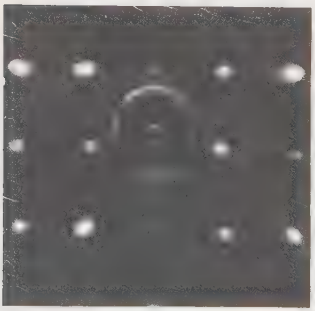


Abb 7: (1 x 2) O-Struktur; 120 V.

Weitere Sauerstoffzufuhr bei Zimmertemperatur gibt nur eine Erhöhung des diffusen Untergrundes; die weitere Adsorption erfolgt also ungeordnet. Sachtes Heizen der mit 1,5 L behandelten Probe auf 100 bis 200° C begünstigt die Oberflächendiffusion. Die Ordnung wird über größere

---

+ 1 L, Abkürzung für ein Langmuir, meint die Gasdosis $10^{-(6+n)}$ Torr x 10^n sec.

Bereiche, was sich im Beugungsbild in einer weiteren Verschärfung der Reflexe bemerkbar macht.

Die so erhaltene (1 x 2) O-Struktur stellt eine stabile Oberflächenkonfiguration dar, die weder durch Heizen (5 Minuten, 700° C) noch durch Reduktion mit Wasserstoff (10 Minuten, $1 \cdot 10^{-3}$ Torr H_2, 600° C) angegriffen wird. Sie läßt sich nur durch Ar-Ionenbeschuß entfernen.

Die Messung des Intensitätsverlaufs des (0,0) Reflexes mit dem Leuchtdichtemeßgerät zeigte keine qualitative Veränderung gegenüber der der reinen Eisenfläche.

Aussagen über die Haftwahrscheinlichkeit aus angebotener Gasdosis und erhaltener Überstruktur sind in diesem Fall nicht angebracht. Die unregelmäßige Oberfläche der Aufdampfschicht, besonders die durch die Spaltstufen der Unterlage bedingten Störungen, wirken als Adsorptionsfallen, an denen ein großer Teil der auf die Oberfläche treffenden Gasmolekeln ungeordnet gebunden werden. Man würde daher einen zu kleinen Wert für die Haftwahrscheinlichkeit erhalten. Daß die Oberflächendiffusion des Sauerstoffes bei Zimmertemperatur groß und in allen kristallografischen Richtungen gleich ist, zeigen die schnell scharf werdenden und von Beginn an symmetrischen Zusatzreflexe. Insbesondere ist die Oberflächendiffusion des adsorbierten Sauerstoffes auch senkrecht zu den dichtgepackten Fe Reihen nicht erschwert, wie es z.B. für die Sauerstoffadsorption bei Zimmertemperatur auf (211) W von C.C. Chang[6] beobachtet wurde. Dort wird die Ausbildung von Antiphasenbereichen vermutet. Auch bei der Adsorption geringer Mengen von Sauerstoff auf der Cu (110)-Fläche beobachtete G. Ertl[9] die Ausbildung streifenförmiger Reflexe im Beugungsbild, die dort aber auf eine Umorientierung in Richtung der dichtgepackten Atomreihen hinweisen.

b) Die "(3 x 5)" Struktur

Wird die reine Fläche bei Zimmertemperatur mit einer größeren Sauerstoffdosis behandelt, so kommt es ab ca. 3 L nach der Ausbildung der (1 x 2)-Struktur zu einer Aufhellung des diffusen Untergrundes, in dem die (h,k$\pm$1/2) Reflexe allmählich verschwinden. Ab ca. 5 L O_2 sind nur noch die Fe-Grundgitterreflexe im Untergrund zu erkennen. Nach sehr großem Sauerstoffangebot (50 .. 100 L) verschwinden auch diese. Auf die gut geordnete (1 x 2) Struktur adsorbiert also weiterer Sauerstoff bei Zimmertemperatur nur ungeordnet, wobei die Haftwahrscheinlichkeit für den auftreffenden Sauerstoff nicht stark abzunehmen scheint. Für die sich nun durch Heizen ausbildende Überstruktur scheint die Dosis des bei Zimmertemperatur amorph adsorbierten Sauerstoffes keine wesentliche Rolle zu spielen. Nach Dosen zwischen 5 L und 3000 L bildet sich durch Heizen auf 450° C jeweils die gleiche Überstruktur aus, wobei die Heizdauer von einigen Sekunden bei den geringen Sauerstoffbedeckungen bis zu zwei Minuten bei den hohen Bedeckungen gesteigert werden muß. Selbst nach dem Belüften der Apparatur wurde nach dem Wiedererreichen des UHV's allein durch Heizen des Kristalls die gleiche Überstruktur erzeugt.
Das Beugungsbild dieser "(3 x 5)" Sauerstoffstruktur, wie sie genannt werden soll, s. Bild 8, wird durch die strenge Dreierteilung für h und die unregelmäßige Fünferteilung für k charakterisiert. Die Abstände sind hier nahezu 2/9, 2/9, 1/9, 2/9, 2/9. Sie werden aber für höhere Sauerstoffdosen nicht mehr streng eingehalten, wie die Abb 8 b zeigt: dort liegen die Reflexe in lotrechter Richtung nicht mehr streng auf einer Geraden.

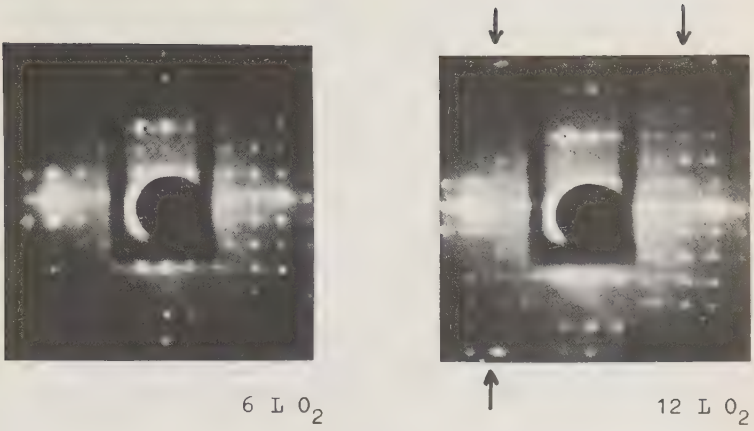


Abb 8: Die "(3 x 5)" Sauerstoffstruktur; 192 V

Außerdem wird der Abstand der mittleren Beugungspunkte größer als die Hälfte der anderen Abstände. Die durch Pfeile markierten Reflexe stammen von Facettflächen (s. Abschnitt c)).
Die "(3 x 5)" Sauerstoff-Struktur auf der (211) Fe-Fläche hat eine drastische Veränderung des Intensitätsverlaufes des (0,0) Strahles zur Folge. Abgesehen von der Erniedrigung der Maxima - die Primärintensität wird in sehr viele Reflexe gestreut - liegen jetzt Intensitätsmaxima im Spannungsbereich bis 200 V, nahe den Wendepunkten der Intensitätskurve der reinen Fläche. Nur das größte Maximum bei 237 V scheint das Maximum von Fe (211) widerszuspiegeln.
Die Bindung des in "(3 x 5)"-Struktur adsorbierten Sauerstoffes an die Oberfläche ist wesentlich geringer als die des Sauerstoffes in der (1 x 2) Struktur.

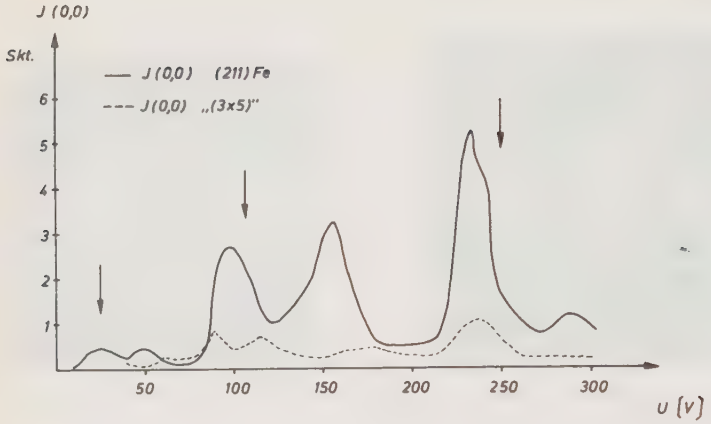


Abb 9: Intensitätsverlauf des (0,0)-Reflexes von (211) Fe und "(3 x 5)" Sauerstoff
Die Pfeile geben die Bragg-Spannungen für (211) Fe an

Die "(3 x 5)" Sauerstoffstruktur läßt sich verändern durch:

1. Heizen

Dieses bewirkt eine Diffusion von Sauerstoff ins Innere der Fe Schicht, wobei das Verhalten von der Menge des auf der Oberfläche vorhandenen Sauerstoffes abhängt:
Eine mit 10 L O_2 ($100s \cdot 10^{-7}$ Torr) erzeugte "(3 x 5)" Struktur verändert sich zum Beispiel durch zehnminütiges Heizen bis 500° C noch nicht. Nach 5 Minuten 520° C bemerkt man dann eine Erhöhung des diffusen Untergrundes, und nach ca. 10 Minuten 550° C ist im Beugungsbild kaum noch eine Überstruktur zu sehen. Weiteres Heizen (5 Minuten, 570° C) läßt dann allmählich die

(1 x 2) Struktur erscheinen, die nach ca. 10 Minuten Heizen bei 620° C klar - im allerdings recht hohen Untergrund - ausgebildet ist. Weiteres Heizen bis 750° C ändert dann dieses Bild nicht mehr, was von der (1 x 2) Struktur zu erwarten ist (s. Abschnitt a) S. 14).

Ein erster Hinweis dafür, daß der Sauerstoff ins Innere des Eisens diffundiert, ergibt sich aus dem Ausbleiben eines merklichen Druckanstieges beim Heizen der Probe. Er übersteigt zumindest nicht die Druckänderung um $1 \cdot 10^{-10}$ Torr, die auch beim Heizen der reinen Schicht festzustellen ist. Dabei ist mit dem Massenspektrometer keine Änderung der Gaszusammensetzung feststellbar. Zwischen einer Desorption von der Eisenfläche und von den geheizten Molybdänbändern, zwischen denen der Kristall steckt, ist nicht zu unterscheiden.

Einen Beweis für die Diffusion des Sauerstoffes ins Innere geben die folgenden Versuche:

Die "(3 x 5)" Struktur wird mit einer Sauerstoffdosis von 50 L O_2 hergestellt. Anschließend wird bis zur Ausbildung der (1 x 2) Struktur geheizt, die Oberflächenschicht durch Ar-Ionenbeschuß gereinigt. Einminütiges Heizen bis 450° C ergibt dann das Beugungsbild der reinen Eisen (211)-Fläche. Längere Heizzeiten führen dann zur Rückdiffusion von noch im Innern vorhandenem Sauerstoff an die Oberfläche, der dort wieder die "(3 x 5)" bzw. (1 x 2) Überstruktur erzeugt. Zur vollständigen Reinigung sind weitere Ionenbeschüsse notwendig.

2. Wasserstoff-Reduktion

Eine mit 350 L O_2 erhaltene "(3 x 5)" Struktur bleibt nach zweiminütigem Heizen bei 680° C unverändert. Aber nach Reduktion mit Wasserstoff

- 5 Minuten, $5 \cdot 10^{-5}$ Torr H_2, 520° C - beobachtet man in erhöhtem Untergrund die (1 x 2) Sauerstoffstruktur.

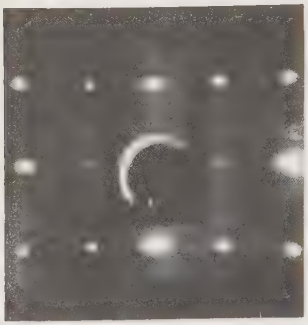


Abb 10: Reduzierte "(3 x 5)" Struktur; 150 V

Die Reduktion der sauerstoffreicheren "(3 x 5)" Struktur zur sauerstoffärmeren (1 x 2) Struktur ist also mit Wasserstoff möglich. Die gegebene Reaktionszeit reicht aber nur aus, um eine gewisse Oberflächenschicht zu reduzieren. Zwei Minuten heizen bei 700° C produzieren wieder die "(3 x 5)" Struktur. Also diffundiert auch hier Sauerstoff zur Oberfläche zurück.

c) Facettierung nach (100)

Gleichzeitig mit der Ausbildung der "(3 x 5)" Struktur läßt sich eine Facettierung der (211) Oberfläche des Eisens beobachten. Im Beugungsbild ist dies am Auftreten neuer Reflexe zu erkennen. Da die entstandenen Facetten nicht senkrecht vom einfallenden Elektronenstrahl getroffen werden, wandern die von ihnen stammenden Beugungsreflexe auf dem Leuchtschirm schneller und in anderer Richtung beim Variieren der Spannung als die der senkrecht bestrahlten Fläche. Hier werden nur Facettenreflexe beobachtet, die im Beugungsbild in waagerechter

Richtung durch die Grundgitterreflexe wandern. Es müssen sich also sheddachförmige Facetten bzw. entsprechende Rinnen auf der Fe Oberfläche gebildet haben, die eine große Ausdehnung in $[0\bar{1}1]$ Richtung besitzen. Durch Drehen des Kristalls um die lotrechte Achse, die parallel zur $[0\bar{1}1]$ Richtung verläuft, ist es möglich, die entstandenen Facettenflächen jeweils senkrecht zu bestrahlen. Es waren nur (100) Flächen zu beobachten. Betrachtet man die (211) Fläche am aus Kugeln aufgebauten Kristallmodell, so erhält man durch Hinzufügen einer Atomreihe in $[0\bar{1}1]$ Richtung Dächer, die auf der zur $[\bar{1}11]$ Richtung weisenden Seite von (100) auf der zur $[1\bar{1}\bar{1}]$ Richtung weisenden Seite durch (110) begrenzt werden. Entsprechend kann man Rinnen durch Entfernung einer $[0\bar{1}1]$ Atomreihe konstruieren. Die Neigungswinkel zur (211) Fläche betragen für (100) 35,3° und für (110) 54,5°.

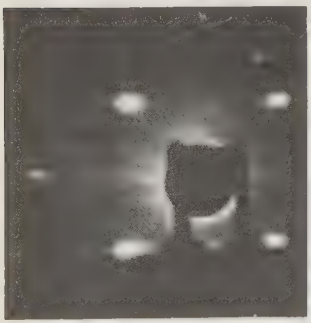


Abb 11: Senkrecht bestrahlte (100) Fe Facettenflächen; 120 V

Nach Rechtsdrehung des Kristalls um die senkrechte Achse, die parallel zur $[0\bar{1}1]$ Richtung verläuft, um 35° konnte das Beugungsbild einer Fe (100) Fläche beobachtet werden (Abb 11). Nach Linksdrehung um 35° wurde keine (100) Fläche senkrecht bestrahlt. Daß eine hier bei 55° zu erwartende (110) Fläche nicht beobachtet werden konnte,

wurde oben angedeutet. Die bei der Sauerstoffbehandlung gebildete "(3 x 5)" Struktur und weitere Facettenreflexe - s. unten - erschweren die Suche nach den entsprechenden Reflexen auf dem Leuchtschirm. Möglicherweise ist die gegenüber Sauerstoff sehr reaktionsfreudige Fe (110) Fläche selbst von einer Überstruktur bedeckt. Die (100) Fläche ist erfahrungsgemäß gegenüber Sauerstoff reaktionsträger; sie bildet mit kleineren Sauerstoffdosen keine Überstrukturen aus, die durch eine vielzahlige Unterteilung des reziproken Gitters gekennzeichnet sind. Weitere (100) Facettenflächen sind nach Links- sowie nach Rechtsdrehung - jeweils um 45° - des Kristalls um die senkrechte Achse zu beobachten. Sie sind durch Spaltstufen des MgO Unterlagenkristalls erklärbar. An diesen Stufen sind (100) und (010) Flächen von MgO vorhanden; auf diesen wächst Eisen epitaktisch nach (100) auf. Diese (100) Fe Flächen wachsen ebenfalls unter dem Einfluß von Sauerstoff.

Die Eisenfacettenflächen bleiben auch dann erhalten, wenn der Sauerstoff zumindest von der Oberfläche entfernt wird. Nach Reduktion mit Wasserstoff (20 Minuten, $5 \cdot 10^{-4}$ Torr H_2, Heizen 600° C) sind die Reflexe von "(3 x 5)" verschwunden. Im hohen Untergrund sind außer den (211) Fe Reflexen die wandernden Facettenreflexe noch vorhanden. Die Facetten lassen sich durch Ar-Ionenbeschuß wieder entfernen.

Thermische Facettierungen von Metalloberflächen bei Anwesenheit von Verunreinigungen - insbesondere von Sauerstoff - sind häufig beobachtet worden. Sie werden durch unterschiedliche Änderung der Oberflächenenergieen der verschiedenen kristallografischen Flächen unter dem Einfluß von Verunreinigungen oder adsorbierter Gase erklärt (s. z.B. A.J.W. Moore[9]).

In unserem Fall wird offenbar die Oberflächenenergie der (100) Fe Fläche soweit erniedrigt, daß sie kleiner als die der (211) Fläche wird. Die energetisch bevorzugten Flächen wachsen dann auf Kosten der anderen durch Volumen- und Oberflächendiffusion der Metallatome. Am Kristallmodell läßt sich die beobachtete Facettenbildung gut verstehen, nimmt man eine bevorzugte Oberflächendiffusion von Eisenatomen in [11$\bar{1}$] Richtung an. Es ist feldionenmikroskopisch die Selbstdiffusion von W-Ad Atomen auf W (211) beobachtet worden, wobei die Wanderungsgeschwindigkeit längs der Rinnen in der [11$\bar{1}$] Richtung zehnmal so groß wie in der [1$\bar{1}$0] Richtung war[11]. Daß kristallografisch ähnliche Flächen nicht ähnlich reagieren müssen, zeigt das andere Facettierungsverhalten der W (211) Fläche unter dem Einfluß von Sauerstoff. C.C. Chang fand dort bei 800° C ... 1300° C unter Sauerstoff die Ausbildung langer (110) Flächen, die durch Entfernung der dichtgepackten [11$\bar{1}$] Atomreihen entstehen.

d) Sauerstoffadsorption bei 200° C

Läßt man die Sauerstoffadsorption bis 10 L bei erhöhter Temperatur erfolgen, so kann man mäßig geordnete Zwischenstrukturen beobachten, die schließlich zur "(3 x 5)" Überstruktur führen. Ein stetiger Übergang findet nicht statt. Die Unterlagentemperatur darf dabei nicht zu niedrig sein, um überhaupt eine Ordnung zu ermöglichen; andererseits fördert eine zu hohe Temperatur die Diffusion des Sauerstoffes ins Innere der Eisenschicht. Die Temperatur von 200° C erwies sich als die geeignetste. Bei geheiztem Kristall wurde jeweils eine entsprechende Dosis Sauerstoff eingelassen, abgepumpt, der Kristall abgekühlt und anschließend das Beugungsbild bei Zimmertemperatur betrachtet.

Zunächst erscheinen wie bei der Sauerstoffadsorption bei Zimmertemperatur die Reflexe der (1 x 2) Struktur, die bei ca. 1,5 L ihre maximale Intensität erreicht haben. Gleichzeitig damit erfolgt eine strukturierte Aufhellung des Untergrunds (Abb 12a), die ab ca 3 L zu einer mangelhaft ausgebildeten c-(4 x 4) Überstruktur führt (Abb 12b). Die Reflexe der (1 x 2) Struktur sind noch deutlich sichtbar. Sie verschwinden durch weitere Sauerstoffzugabe. Bei einer Gesamtsauerstoffdosis von 3 ...6 L tritt eine diffuse Verbreiterung der bis dahin vorhandenen Reflexe in [$\bar{1}$11] Richtung auf, die bis zur zwei- und vierfachen Aufspaltung führt (Abb 12c). Diese nicht näher identifizierbare Struktur verschwindet bei weiterer Sauerstoffzugabe zugunsten der endgültigen "(3 x 5)" Struktur, deren Reflexe ab ca. 7 L zusätzlich erscheinen (Abb 12d). Nach einer Gesamtdosis von 10 L Sauerstoff ist nur noch die endgültige "(3 x 5)" Struktur beobachtbar.
Alle beobachteten Zwischenstrukturen lassen sich auch durch Adsorption der entsprechenden Sauerstoffmengen bei Zimmertemperatur und anschließendes Heizen erzeugen. Sie sind - wie die "(3 x 5)" Struktur - durch stärkeres Heizen in die (1 x 2) Struktur überführbar.

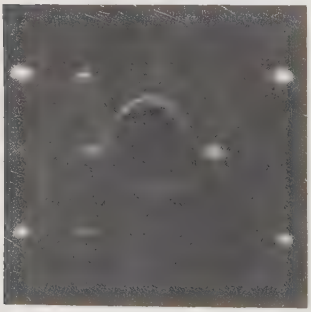


Abb 12a: 1,5 L

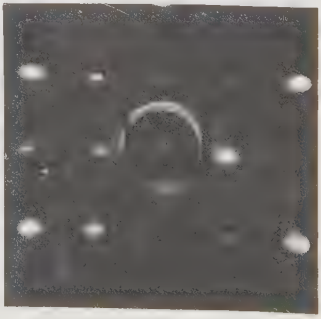


Abb 12b: 3 L

Abb 12: Sauerstoffadsorption bei 200°C; 120 V

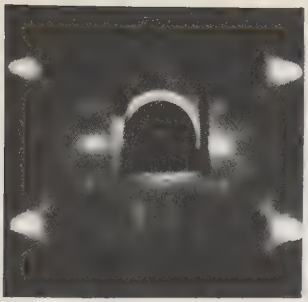


Abb 12 c: 5 L

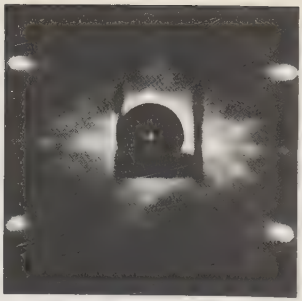


Abb 12d: 7 L

Abb 12: Sauerstoffadsorption bei 200° C; 120 V

e) Adsorption atomaren Sauerstoffes

Die lineare Lachgasmolekel N_2O zerfällt bei ca. 500° C unter Bildung von N_2 und atomaren Sauerstoff. Es lag nahe, die Reaktion auszunutzen, um u.a. die Wirkung des atomaren Sauerstoffes auf die (211) Eisenfläche zu untersuchen. Diese Versuche konnten allerdings nur mit 99,5 % reinem Gas (pro narcosi) durchgeführt werden. Massenspektrometrisch wurden als Verunreinigungen geringe Mengen Kohlenwasserstoffe (m/e = 15,16) festgestellt. Verblüffend war die Tatsache, daß der Wert m/e = 44 (N_2O) nur ca. 2/3 von m/e = 28 (N_2) betrug. Mit dem 28-er Peak ist entsprechend die Massenzahl 14 (N^+) vorhanden sowie 32 (O_2). Mehr als die Hälfte des Lachgases scheint also in N_2 und O^+ (16) zerfallen zu sein. Letzteres bildet O_2. Es ist schwer zu kontrollieren, wieweit dieser Zerfall erst an der heißen Kathode der Ionenquelle im Massenspektrometer stattfindet. Nach Einlaß des Lachgases bis zu einem Totaldruck von $1 \cdot 10^{-8}$ Torr (Ausgangsdruck $1{,}8 \cdot 10^{-10}$ Torr) konnte

z.B. kein Einfluß durch die eingeschaltete Bayard Alpert Röhre beobachtet werden.
Dieses Lachgas reagiert bei Zimmertemperatur mit der sauberen (211) Fe Fläche. Nach einer Dosis von 1 L (100s $1 \cdot 10^{-8}$ Torr) erscheinen (h,k$\pm$1/2) Zusatzreflexe, die nach ca. 5 L Gesamtdosis maximale Intensität erreicht haben. Weitere Zugaben bis herauf zu 100 L bei Zimmertemperatur führen zu einer schwachen Erhöhung des diffusen Untergrundes. Wird die saubere Fläche mit einer N_2O-Dosis von mindestens 5 L (100s $5 \cdot 10^{-8}$ Torr) behandelt, so führt kurzes Heizen auf 600° C zu der gleichen diffusen Übergangsstruktur, die bei der Oxidation bei 200° C vor Ausbildung der c (4 x 4) Struktur beobachtet wurde. Heizen länger als zwei Minuten bei 600° C oder eine Wärmebehandlung bei noch höheren Temperaturen bringt die diffuse Übergangsstruktur wieder zum Verschwinden; die (1 x 2) Struktur bleibt allein beobachtbar.

Es wurden Versuchsreihen mit Lachgasdosen bis zur Gesamtmenge von 200 L bei Drucken bis zu $5 \cdot 10^{-7}$ Torr durchgeführt. Geheizt wurde sowohl in der N_2O Atmosphäre als auch nach erfolgter Adsorption bei Zimmertemperatur. Es ergab sich stets das gleiche Bild: bis ca. 5 L entstand die (1 x 2) Struktur - unabhängig von der Heizart und der Höhe der Kristalltemperatur (bis 700° C). Bei größerem Lachgasangebot und Heizen (gleichgültig ob während oder nach erfolgter Adsorption) ist der Beginn zur c (4 x 4) Übergangsstruktur zu beobachten. Letztere wird bis zur Gesamtdosis von 200 L N_2O nicht erreicht.

Wird nachfolgend der so präparierten (1 x 2) Struktur reiner (molekularer) Sauerstoff angeboten und geheizt, so lassen sich nacheinander wieder die Strukturen erzeugen, die bei der 200° C Oxidation nach Ausbildung von (1 x 2) auftreten. Nach 5 L Sauerstoff ist

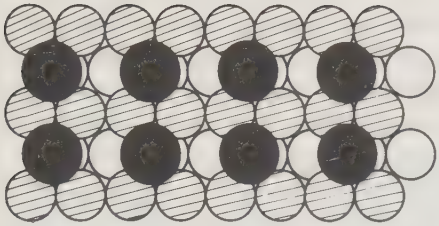
die "(3 x 5)" Überstruktur erreicht, sogar schon der Beginn der Facettierung beobachtbar. In diesem Fall sind um 50 bis 100 Grad höhere Temperaturen notwendig.

f) Diskussion

Aus dem Vergleich der Reaktionen der sauberen (211) Fläche von Eisen mit O_2 und N_2O läßt sich der Schluß ziehen, daß N_2O schon bei Zimmertemperatur am Eisen katalytisch zerfällt und daß der Sauerstoff in beiden Fällen in der (1 x 2) Struktur atomar bzw. als $O^{(-2)}$-Ion gebunden wird. Der im N_2O Spektrum gefundene Anteil von O_2 hätte zur Ausbildung der (1 x 2) O Struktur bei der angegebenen Dosis noch nicht ausgereicht. Das beim N_2O-Zerfall entstehende N_2-Molekül reagiert bei Zimmertemperatur nicht mit der Eisenfläche - vgl. folgenden Abschnitt.
Das gleiche Verhalten von N_2O wurde von Ertl[7] an Cu (110) beobachtet.
Nimmt man an, daß bei geringeren Sauerstoffbedeckungen der Sauerstoff als $O^{(-2)}$-Ion mit dem tabellierten Ionenradius von 1,4 Å vorliegt, so ergibt sich aus dem Oberflächenmodell die (1 x 2) Anordnung - s. Abb 13 -. Da der Atomradius von metallischem Eisen 1,24 Å beträgt, kann in der dichtgepackten Fe Reihe in $[\bar{1}11]$ Richtung jeder zweite Gitterplatz von $O^{(-2)}$ besetzt werden, während in $[0\bar{1}1]$ Richtung genügend Platz vorhanden ist, um jeden Gitterplatz zu besetzen. Aus energetischen Gründen kann man annehmen, daß der Sauerstoff in den Rinnen adsorbiert bzw. chemisorbiert wird. Eine zweite Möglichkeit bei gleichem Bedeckungsgrad wäre eine c (2 x 2) Struktur, die aber nicht auftritt. Auf W (211) wird die (1 x 2) O-Struktur ebenfalls vom atomaren Sauerstoff gebildet. C.C. Chang schloß dies aus der adsorbierten Sauerstoffmenge.

Hält man am Bild vom adsorbierten Sauerstoff in ionisierter Form fest, so scheidet auch die Bildung einer rekonstruierten Oberfläche aus: um den notwendigen Platz für das Sauerstoffion zu schaffen, müßte in [$\bar{1}$11] Richtung jeweils ein benachbartes Eisenatom mitentfernt werden. Man hätte so die oberste Fe-Atomschicht entfernt und die oben beschriebene Struktur reproduziert. Auch auf W (211) ist der (atomare) Sauerstoff a u f der Oberfläche adsorbiert. Die Möglichkeit der rekonstruierten Oberfläche scheidet aus, wie Messungen der Austrittsarbeiten ergeben haben[15]. Bei einem W-Atomradius von 1,37 Å hat in den verbleibenden Lücken aber gerade noch ein weiteres Sauerstoffion Platz. Diese Lücken werden bei weiterer Sauerstoffzufuhr offenbar auch ausgefüllt: die (1 x 2) Struktur geht in eine P (1 x 1) Struktur über.

Nach der kompletten Ausbildung der (1 x 2) $O^{(-2)}$-Struktur erfolgt die weitere Sauerstoffadsorption wahrscheinlich molekular, da die Sauerstoffadsorption in N_2O nicht fortgesetzt wird. Sie ist in der Lachgasatmosphäre durch den geringen Anteil von O_2 begrenzt. Der Stickstoffanteil im N_2O beeinflußt die Sauerstoffadsorption nicht, denn läßt man sie auf (211) Fe bei einem Stickstoffpartialdruck von $5 \cdot 10^{-7}$ Torr erfolgen, so erhält man die gewohnten Sauerstoffstrukturen. Ein weiteres Argument für das Vorliegen von molekularem Sauerstoff bei den höheren Bedeckungen ist die wesentlich schwächere Bindung an die Oberfläche. So erfolgt z.B. die Sauerstoffdiffusion ins Eiseninnere nur aus den sauerstoffreicheren Phasen.
Modelle der sauerstoffreicheren Adsorptionsstrukturen werden wegen ihrer Unsicherheit nicht aufgestellt.



(1x2) - O - Struktur

Abb 13: Modell der (1 x 2)-O-Struktur
Schwarz: Sauerstoffionen

2) Reaktionen mit Stickstoff

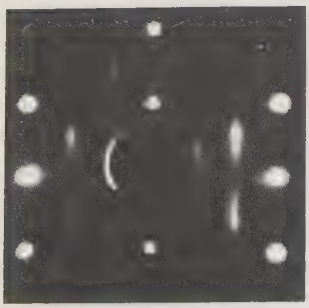


Abb 14a 192 V

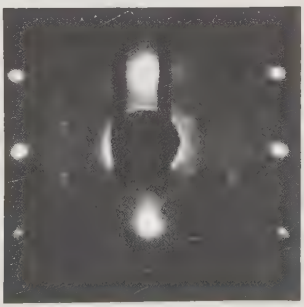


Abb 14b 160 V

Die Abb 14a, b zeigt Beugungsbilder von Strukturen, die dem Einfluß von Stickstoff zugeschrieben werden können.

Sie konnten nach folgenden Behandlungen auftreten:

Art 1: a) Die frisch aufgedampfte Schicht wird wie beschrieben gereinigt. Nach 5 bis 10 Reinigungszyklen erhält man ein Beugungsbild wie in Fig. 14a, das mit fortschreitender Reinigung in 14b übergeht.

b) Auf die reine (211) Fläche wird in einer Stickstoffatmosphäre von 5 bis $10 \cdot 10^{-4}$ Torr erneut Eisen aufgedampft. Nach einem nachfolgenden Ionenbeschuß und kurzem Tempern kann meist ein Beugungsbild wie 14b beobachtet werden.

Art 2: Die reine Schicht wird bei 350^{0} C bis 600^{0} C unter 10^{-3} Torr N_2 oder einem Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch im Verhältnis 1 : 3 eine Stunde lang getempert.

Bemerkung zur Herstellung der Stickstoffstruktur

Bei den Reinigungszyklen wurde während des Ar-Ionenbeschusses der Kristall wie beschrieben gleichzeitig auf 300^{0} C geheizt. Diese Temperatur reicht offenbar gerade aus, um eine Diffusion d e r Fremdatome an die Oberfläche der Schicht zu ermöglichen, die dann die durch Abb 14 charakterisierten Überstrukturen erzeugen. Wurde jetzt der Kristall beim nächsten Ionenbeschuß nur bis 200^{0} C geheizt, so konnte nach kurzem Tempern ein Beugungsbild ohne Überstrukturreflexe beobachtet werden. Zweistündiges Heizen bei 475^{0} C erzeugte erneut die Überstruktur. Man kann also vermuten, daß der während des Aufdampfens so überwiegend vorhandene Stickstoff in die Schicht eingebaut wird

und später an die Oberfläche diffundieren kann.

Zur Art 2: Wie sich zeigte, reagiert (211) Fe nur schwach mit Stickstoff, aber sehr leicht mit Sauerstoff, wobei die Reaktion mit Sauerstoff nicht durch die Anwesenheit von Stickstoff gehemmt wird. Außerdem ist die Stickstoffstruktur gegenüber Sauerstoff selbst sehr reaktionsfreudig. Es war daher schwer, die Stickstoffstruktur nach dieser Art zu erhalten. Insgesamt sind vier Fe-Schichten auf (110) MgO-Spaltflächen präpariert und untersucht worden. Nur bei einer - und dort reproduzierbar - konnte die Stickstoffstruktur nach Art 2 erzeugt werden. Insbesondere gelang es bei den Schichten nicht, die einmal belüftet worden waren - z.B. bei den ganzflächig bedampften MgO Kristallen. In diesen Fällen wurde nach dem Tempern gleich die Struktur beobachtet, die bei der Reaktion von Sauerstoff mit der Stickstoffstruktur entsteht.

Häufig wurden vor dem Tempern unter N_2 Blindversuche durchgeführt, um zu testen, ob eventuell Verunreinigungen die Stickstoffstruktur erzeugen. Unter sonst gleichen Bedingungen - ohne daß Stickstoff in den Rezipienten eingelassen wurde - ergaben Temperungen keine Zusatzreflexe. Wurde N_2 durch Ar ersetzt und getempert, so zeigte das Beugungsbild wiederum keine Veränderung.

Die das Beugungsbild 14a ergebende Struktur scheint stickstoffreicher als die der Abb 14b zu sein, denn bei fortschreitender Reinigung der Probe - s. auch nächsten Abschnitt - geht das zunächst erhaltene

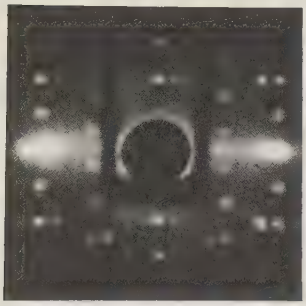
Beugungsbild 14a in 14b über. Die Überstrukturreflexe in 14b verschwinden später. Das Beugungsbild 14a zeigt, daß das Adsorbat nur in $[\bar{1}11]$ Richtung gut geordnet ist, während in $[0\bar{1}1]$ Fe die Ordnung nur unvollständig ist. Es ist vorstellbar, daß die kleinen Stickstoffmoleküle (Kern-Kern Abstand 1,10 Å) in den Rinnen adsorbiert sind. Infolge der leichteren Diffusion in $[\bar{1}11]$ Richtung kann sich dann die strenge Periodizität längs der Rinnen einstellen. In $[011]$ Richtung ist erstens die Oberflächendiffusion erschwert, zweitens werden eventuell Kräfte[+] der Stickstoffmoleküle untereinander durch die Fe-Atomreihen abgeschirmt.
Die Stickstoffstruktur ist thermisch stabil; sie konnte durch Heizen nicht verändert werden.

Reaktion der Stickstoffstruktur mit Sauerstoff

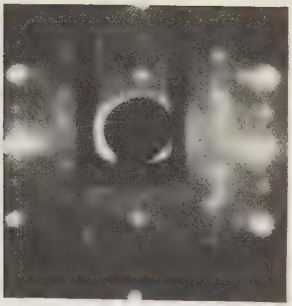
Auf der Stickstoffstruktur wird Sauerstoff bei Zimmertemperatur ungeordnet adsorbiert. Bei 1.10^{-8} Torr Sauerstoffpartialdruck ist nach 20 Sekunden im Beugungsbild diffuser Untergrund zu beobachten; nach 50 Sekunden (0,5 L O_2) verschwinden die Stickstoffüberstrukturreflexe im Untergrund. Ordnung läßt sich durch Heizen erreichen (1 Min., 450° C). Dabei kann man in Abhängigkeit von der adsorbierten Sauerstoffmenge den Übergang kontinuierlich beobachten. Nach weniger als 100 Sekunden Sauerstoffeinlaß ist nach dem Heizen die neue Struktur komplett - s. Abb 15 -. Die Struktur der Abb 15b ist nach 0,5 L O_2 entstanden. Abb 15c zeigt schematisch (nicht maßstabgetreu) die Grundzellen der Beugungsbilder. Der Übergang vom Beugungsbild der reinen Stickstoffstruktur zum Beugungsbild der Stickstoffsauerstoffstruktur ist durch den kontinuierlichen Übergang der Beugungsintensität von den Positionen der Stickstoff-

[+] Für die Gasphase ist als kleinster Abstand d_o, bis auf den sich zwei N_2-Moleküle nähern können, der Wert d_o = 3,5 Å tabelliert.

Überstrukturreflexe auf einige der neuen Positionen charakterisiert.



15a: 194 V
1 L O_2



15b: 180 V
0,5 L O_2

○ *(211) Fe*

Φ *Stickstoffüberstruktur*

● *Stickstoff – Sauerstoff – Struktur*

15c

Abb 15: Stickstoff-Sauerstoff-Struktur nach Adsorption von Sauerstoff auf die reine Stickstoffstruktur und anschließendem Heizen auf 450° C.

Diese Stickstoff-Sauerstoff-Struktur ist bei Temperaturen größer als 510° C instabil. Wird diese Temperatur für eine Minute nur geringfügig überschritten, so läßt sich ein kurzzeitiger Druckanstieg um ca. $1{,}5 \cdot 10^{-10}$ Torr beobachten. Massenspektroskopisch konnte dabei nur Stickstoff festgestellt werden. Nach dem Abkühlen des Kristalls zeigte das Beugungsbild allein die Stickstoffüberstruktur. Mit 1 L O_2 läßt sich dann erneut die Stickstoff-Sauerstoff-Überstruktur erzeugen. Bei Wiederholung dieses Zyklus' nimmt die vorhandene Stickstoffmenge ab: war primär die Stickstoffüberstruktur in der Form 14a vorhanden, so liegt sie nach einigen Zyklen in der Form 14b vor. Dann nimmt auch die Intensität dieser Extrareflexe ab. Je nach vorhandener Stickstoffmenge sind nach mehreren Zyklen die Reflexe der Stickstoffüberstruktur visuell nicht mehr beobachtbar. Dennoch findet die beschriebene Reaktion mit kleinen Sauerstoffdosen noch einige Male statt. Die auf dem Kristall noch vorhandenen geringen Stickstoffmengen bedecken also nur sehr kleine Bereiche, oder sie sind nicht geordnet an die Oberfläche gebunden. Ist der Stickstoff verbraucht, so reagiert der Sauerstoff wieder bei Zimmertemperatur mit der Oberfläche unter Bildung der bekannten (1 x 2)-O Struktur.

Mit der Stickstoff-Sauerstoff-Reaktion hat man also ein Mittel in der Hand, jeweils das Vorhandensein von Stickstoff bzw. Sauerstoff nachzuweisen, und zwar auch dann noch, wenn das Beugungsbild keine Überstruktur mehr zeigt.

An W (211) und Ta (211) wurden ebenfalls Reaktionen mit Stickstoff beobachtet, wobei die Haftwahrscheinlichkeiten für Stickstoff sehr klein waren. Bei beiden Metallen mußte nach bei Zimmertemperatur erfolgter Adsorption geheizt werden, um geordnete Strukturen zu

erzeugen. Bei Ta (211)[7] fand eine Facettierung nach (311) statt, auf der anschließend eine kubische Struktur beobachtet wurde. Das System W (211)-Stickstoff zeigte nach der Wärmebehandlung eine komplexe Überstruktur, die der Bildung von Oberflächenkomplexen zugeschrieben wird. Das von Chang beobachtete Beugungsbild hat starke Ähnlichkeit mit einer unvollständig ausgebildeten Stickstoff-Sauerstoff-Struktur, die in dieser Arbeit beobachtet wurde. Möglicherweise spielen auch dort Sauerstoffverunreinigungen eine Rolle.

3) Reaktionen mit CO

CO wird bei Zimmertemperatur auf Fe (211) stark und geordnet adsorbiert. Eine Dosis von 0,5 bis 1,0 L (bei 1.10^{-8} Torr CO-Partialdruck) erzeugt eine (1 x 2) Überstruktur, wobei die Reflexe sehr unscharf sind. Weitere CO Zufuhr bis ca. 3 L erhöht die Helligkeit der Reflexe, deren Schärfe dabei nicht verbessert wird. Gleichzeitig nimmt mit weitersteigender CO-Dosis die Untergrundhelligkeit im Beugungsbild zu. Jetzt

Abb 16: Beugungsbild der CO-200° C-Struktur
Dosis: 3 L CO;
146 V

führen Wärmebehandlungen bei mindestens 200° C zur Ausbildung einer neuen, mäßig geordneten Überstruktur, die im Beugungsbild durch Reflexe auf (h+1/2)-Positionen gekennzeichnet ist - s. Abb 16 - . Die (k+1/2) Reflexe der ursprünglichen (1 x 2) Struktur sind zunächst noch zu beobachten. Weitere Temperaturbehandlungen bis 450° C erhöhen die Ordnung etwas, der Untergrund wird geringer, aber die (k+1/2) Reflexe werden diffus und verschwinden+.
Temperaturen über 550° C führen zur vollständigen Desorption des Adsorbates aus beiden Überstrukturen. Die Oberfläche reagiert wieder wie Fe (211). Übersteigen die Kristalltemperaturen 350° C, so erfolgt bei CO-Partialdrucken bis zu $1 \cdot 10^{-6}$ Torr keine beobachtbare Reaktion. Selbst einstündiges Tempern des Kristalls bei diesem CO Druck erzeugte keine Überstruktur. Erst bei einem CO-Partialdruck von $5 \cdot 10^{-4}$ Torr konnte nach fünfminütigem Tempern bei 550° C wieder schwach die Struktur der Abb 16 beobachtet werden. Sie verschwand dann erst bei 600° C.

Die Versuche zeigen, daß für CO die Haftwahrscheinlichkeit an der (211) Eisenfläche zu Beginn nahe bei Eins liegt. Die beobachteten unscharfen Reflexe zeigen aber, daß die Beweglichkeit des Adsorbates auf der Oberfläche bei Zimmertemperatur gering ist. Es bilden sich mit zunehmender CO-Dosis eine größere Zahl von Inseln der (1 x 2) Struktur, ohne daß diese zu größeren Bereichen zusammenwachsen. Mit dem Einsetzen der amorphen Adsorption sinkt der Haftkoeffizient sehr stark: praktisch jede CO-Dosis ergibt nun nach Heizen das gleiche Beugungsbild, dessen Zusatzreflexe ab 550° C verschwinden.

Insbesondere war es auch bei sehr hohen Dosen und Temperaturen bis 550° C nicht möglich, Anzeichen

---

+ Beide CO Überstrukturen werden ebenfalls erhalten, wenn die CO Adsorption bei Kristalltemperaturen bis ca. 300° C erfolgt.

einer etwa katalytisch am Eisen stattgefundenen BOUDOUARD-Reaktion 2 CO $\longrightarrow$ CO_2 + C festzustellen. Es wurde separat nachgewiesen, daß CO_2 mit Fe (211) nicht reagiert (CO_2 in Dosen bis 100 L[+]); es hätte also desorbieren müssen, während der als renitenteste Verunreinigung des Eisens bekannte Kohlenstoff sich in irgendeiner Form hätte bemerkbar machen müssen. Z.B. führte der so gebildete Kohlenstoff auf Cu (100)[12] und W (211)[6] zu neuen Reflexen.

[+] Bei CO_2 Dosen, die um den Faktor 100 größer waren, bildeten sich die mit CO erhaltenen Strukturen aus.

IV ZUSAMMENFASSUNG

Die (211) Fläche des kubisch raumzentrierten α-Eisens wurde epitaktisch durch Aufdampfen auf (110) MgO-Spaltflächen im Ultrahochvakuum der LEED Kammer dargestellt. Dabei konnte mit einem Massenspektrometer die Gaszusammensetzung kontrolliert werden, die einen Hinweis auf Verunreinigungen der Schicht ermöglichte. Die durch die Spaltstufen der Unterlage bedingten Unregelmäßigkeiten der Schicht sind Ursache für das etwas diffuse Beugungsbild mit erhöhtem Untergrund; sie behinderten die Adsorptionsuntersuchungen aber nicht.
Während des Aufdampfprozesses wird im Verdampfermaterial vorhandener Stickstoff frei und wahrscheinlich in die Schicht mit eingebaut. Die Schicht konnte durch Beschuß mit langsamen Ar-Ionen (Beschleunigungsspannung 300 V) bei gleichzeitigem Heizen des Kristalls auf 300° C und anschließendes kurzzeitiges Tempern auf ca. 600° C gereinigt werden.
Bei Zimmertemperatur genügen dann geringe Mengen Sauerstoff zur Erzeugung der (1 x 2)-O-Überstruktur, die atomarem Sauerstoff zugeordnet wird. Die weitere Sauerstoffadsorption erfolgt ungeordnet; erst Wärmebehandlungen führen zur "(3 x 5)" Struktur. Ab 10 L Sauerstoff lassen sich gleichzeitig mit dem Auftreten der "(3 x 5)" Struktur Facettierungen der (211) Fläche nach (100) Fe beobachten, die mit der Sauerstoffdosis zunehmen. Die einmal gebildeten Facetten sind dann auch ohne Sauerstoff stabil; sie können nur durch Beschuß mit langsamen Ar-Ionen entfernt werden. Ein Aufwachsen kompakter Eisenoxide auf Fe (211) konnte nicht beobachtet werden.

Mit Stickstoff kann auf der (211) Fläche eine Überstruktur erzeugt werden, deren Ordnungszustand von der Stickstoffkonzentration in bzw. auf der Schicht abhängt. Dazu sind sehr große Mengen Stickstoff bei Temperaturen ab 350° C nötig. Tempern der reinen Schicht unter N_2 führt nur selten zur Aufnahme von Stickstoff, da schon ganz geringe Mengen Sauerstoff diese Reaktion beeinflussen. Die einmal vorhandene Stickstoffüberstruktur ist thermisch bis zu Temperaturen von 900° C stabil; sie wird auch durch Ar-Ionenbombardement nur langsam entfernt. Wirksamer ist die Reaktion mit Sauerstoff, der mit dem vorliegenden Adsorbat ab 450° C ein Produkt sehr komplexer Struktur ergibt. Dieses ist bei gut 500° C flüchtig, zurück bleibt die Stickstoffstruktur in geschwächter Konzentration.

Die (211) Fläche ist bisher die einzige kristallografische Eisenoberfläche, an der eine Reaktion mit Stickstoff bei LEED Untersuchungen nachgewiesen werden konnte. Die (100) Fläche zeigt z.B. unter identischen Bedingungen[+] keine Reaktion.

Für Sauerstoff wie für Stickstoff wurde die Diffusion ins Innere - sowie die Rückdiffusion an die Oberfläche - beim Heizen im Vakuum nachgewiesen.

Die Adsorptionsversuche mit CO und CO_2 dienten primär der Kontrolle etwaiger Verunreinigungen bei der Reaktion mit Stickstoff. Diese Gase sind in Edelstahlapparaturen immer im Restgas vorhanden. Es zeigte sich, daß sie für die Ausbildung der Stickstoffstruktur nicht in Frage kommen.

[+] Am MgO Kristall war der (110) Fläche benachbar eine größere (100) Spaltfläche vorhanden, auf der Fe epitaktisch nach (100) aufgewachsen war.

In einem Punkt ist das Adsorptionsverhalten für alle untersuchten Kombinationen gleich:

Ist auf der (211) Fläche eine Überstruktur vorhanden, so adsorbieren weitere Gasmengen bei Zimmertemperatur stets ungeordnet. Zur Ausbildung neuer Überstrukturen ist die Aufbringung einer Aktivierungsenergie notwendig. Die freien Oberflächenvalenzen werden mit dem ersten geordneten Adsorbat abgesättigt.

L I T E R A T U R

1) A.J. PIGNOCCO, G.E. PELLISIER
J. Electrochem. Soc. 112 (1964) 1188

2) R. SZOSTAK, K. MOLIERE
Grundprobleme der Physik dünner Schichten,
Göttingen 1966, S. 10

3) A.J. PIGNOCCO, G.E. PELLISIER
Surf. Sci. 7 (1967) 261

4) F. PORTELE
Z. Naturforschung 24a (1969) 1268

5) E.L. RICHTER,
Dissertation FU Berlin (1968)

6) C.C. CHANG
Ph. D. Thesis, Cornell University, Ithaka (1967)

7) T.W. HAAS
The Structure and Chemistry of Solid Surfaces
(Edited by G.A. Smorojai) - New York 1969, 31 - 1

8) E.A. WOOD
J. appl. Phys. 35 (1964) 1306

9) G. ERTL
Surf. Sci. 6 (1967) 208

10) A.J.W. MOORE
Metal Surfaces, Americ. Soc. for Metals,
Metals Park, Ohio 1963, S. 155

11) G. EHRLICH, F.G. HUDDA
J. Chem. Phys. 44 (1966) 185

12) G. ERTL
Surf. Sci. 7 (1967) 309

13) W. BERNDT
Z. Naturforschung 22a (1967) 1655

14) C.C. CHANG
Private Mitteilung

15) J.C. TRACY, J.M. BLAKELEY
The Structure and Chemistry of Solid Surfaces
New York 1969 65 - 1

Herr Professor Dr. K. Molière betreute diese Arbeit, die in seiner Abteilung im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft entstand. Für seine Aufgeschlossenheit gegenüber Problemen, die bei der Durchführung der Arbeit auftraten, danke ich ihm sehr herzlich. Mein Dank gilt auch allen Mitarbeitern seiner Abteilung, die stets zu Diskussionen bereit waren.

Der Max-Planck-Gesellschaft danke ich für ein Fortbildungsstipendium.

Lebenslauf

Am 18. 8. 1937 wurde ich in Danzig als zweites Kind des städtischen Baurats Herbert Meischner und seiner Ehefrau Lilly Meischner geb. Kurtz geboren.
Nach dem Krieg besuchte ich in Berlin 37 zwei Grundschulen und ab Ostern 1951 das alt- und neusprachliche Gymnasium, die Schadow-Schule, wo ich im März 1957 die Reifeprüfung ablegte.
1957 bis 1967 war ich an der Freien Universität Berlin für das Fach Physik immatrikuliert.
1967 bestand ich die Diplomprüfung.
1967 heiratete ich die Diplom-Mathematikerin Gerda Frank.
Meine Dissertation ist - wie meine Diplomarbeit - unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. K. Molière im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft entstanden.

Druck: Dissertationsdruckstelle, 1 Berlin 33